

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

1/7/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009723233

WPI Acc No: 1994-003083/ 199401

**Prepn. of separator for galvanic cell eliminating effects of active gps.  
obtd. during crosslinking - by irradiating film, eliminating active gps.,  
and graft copolymerising resin film with vinylic monomer**

Patent Assignee: NITTO DENKO CORP (NITL )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5314960	A	19931126	JP 92192648	A	19920511	199401 B
JP 3101085	B2	20001023	JP 92192648	A	19920511	200056

Priority Applications (No Type Date): JP 92192648 A 19920511

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 5314960	A	4	H01M-002/16
------------	---	---	-------------

JP 3101085	B2	4	H01M-002/16	Previous Publ. patent JP 5314960
------------	----	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 5314960 A

Separator for a galvanic cell is prep'd. by (a) crosslinking synthetic film by radiation, (b) eliminating the active gps. formed on the synthetic resin film by the radiation and (c) graft copolymerising the resin film with a vinylic monomer by radiation.

Base film is pref. e.g. polyethylene, super-high mol.wt. polyethylene, polypropylene, PVC, ethylene/vinyl acetate copolymer, PVA or their mixt. blend and has a thickness of 10-100 microns. Step (a) is carried out to a gel fraction of the film of at least 30% by irradiating electronic ray, alpha-ray, beta-ray, gamma-ray or X-ray at a dosage of 2-100 Mrad. Step (b) is carried out by allowing the film to stand at 15-100 deg.C and an O<sub>2</sub>-content of at least 15 vol.%. Vinylic monomer contains COOH, amine, quat. amino gp. SO<sub>3</sub>H, phosphine or phenolic OH and is e.g., (meth)acrylic-, maleic- or itaconic-acid; N-vinylphenylamine, allylamine; styrene sulphonic-, vinylsulphonic- or allyl phosphonic-acid, phosphoxypropyl methacrylate; o-oxystyrene or o-vinyl-anisole.

**ADVANTAGE** - Process eliminates adverse effect to the graft copolymerisation by the active gps. formed during the crosslinking.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-314960

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 01 M 2/16  
C 08 J 7/18

識別記号 G  
府内整理番号 7258-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-192648

(22)出願日 平成4年(1992)5月11日

(71)出願人 000003964

日東电工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 長井 陽三

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
电工株式会社内

(72)発明者 山口 章夫

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
电工株式会社内

(72)発明者 山本 一夫

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
电工株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池用セパレータの製造法

(57)【要約】

【目的】放射線照射により架橋した合成樹脂フィルム  
にビニルモノマーをグラフト共重合させて電池用セパレ  
ータを得るに際し、該セパレータにおけるグラフト率の  
バラツキを小さくして品質を安定させる。

【構成】合成樹脂フィルムに放射線を照射して架橋し  
た後、この架橋時にフィルムに生成した活性基を消滅さ  
せて該活性基がグラフト共重合反応に寄与しないように  
し、次いで、架橋フィルムに放射線を照射してビニルモ  
ノマーをグラフト共重合させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂フィルムを放射線照射により架橋する工程、放射線照射により合成樹脂フィルムに生成された活性基を消滅させる工程、および架橋された合成樹脂フィルムに放射線を照射してビニルモノマーをグラフト共重合する工程を含むことを特徴とする電池用セパレータの製造法。

【請求項2】 架橋された合成樹脂フィルムに放射線を照射した後、ビニルモノマーと接触させてグラフト共重合させる請求項1記載の電池用セパレータの製造法。

【請求項3】 架橋された合成樹脂フィルムをビニルモノマーと接触させた状態で放射線を照射してグラフト共重合させる請求項1記載の電池用セパレータの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電池用セパレータの新規な製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電池用セパレータとして、ポリエチレンのような合成樹脂フィルムにアクリル酸、メタクリル酸等のビニルモノマーをグラフト共重合させたものが知られている。

【0003】 そして、この電池用セパレータの製造法としても、フィルムをビニルモノマーと接触させた状態で放射線を照射してグラフト共重合させる方法（米国特許第3427206号明細書）、フィルムに先ず放射線を照射して活性基を生成し、次いでこの活性基生成フィルムをビニルモノマーと接触させてグラフト共重合させる方法（特開昭55-100654号公報）が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記のようなグラフトタイプの電池用セパレータにおいては、セパレータ基材としてのフィルムの耐酸化性、耐電解液性等を向上させるため、グラフト共重合に先立ちフィルムに放射線を照射し、これを架橋することがある。

【0005】 しかしながら、放射線照射により架橋された合成樹脂フィルムをビニルモノマーと接触させてグラフト共重合させて得られるセパレータは、グラフト共重合毎のグラフト率のバラツキが大きいという問題があった。グラフト率のバラツキの大きさは品質の均一な電池用セパレータを製造する際の障害となる。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は従来技術の有する上記問題を解決するため鋭意研究の結果、フィルムの架橋に際し照射する放射線量は比較的多く、この照射によりフィルム中に活性基が生成されるが、活性基量は照射毎に大きく異なること、この架橋されたフィルムをビニルモノマーと接触させてグラフト共重合させる際に前記活性基が反応に絡むが、活性基量が照射毎に大き

く異なるので、電池用セパレータのグラフト率も反応毎にバラツキようになること、およびグラフト共重合に先立ち架橋時に生成した活性基を消滅させておくことにより得られるセパレータにおけるグラフト率のバラツキを小さくできることを知り、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明に係る電池用セパレータの製造法は、合成樹脂フィルムを放射線照射により架橋する工程、放射線照射により合成樹脂フィルムに生成された活性基を消滅させる工程、および架橋された合成樹脂フィルムに放射線を照射してビニルモノマーをグラフト共重合する工程を含むことを特徴とするものである。

【0008】 本発明に用いる合成樹脂フィルムとしてはポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコールあるいはこれらの混合物等の架橋し得る熱可塑性合成樹脂から成るもののが使用できる。このフィルムの厚さは限定されないが、通常、約10～100μmである。

【0009】 本発明の方法においては、先ず、合成樹脂フィルムが電子線、α線、β線、γ線、X線等の放射線照射により架橋される。架橋の程度はフィルムの材質、厚さ等に応じて決定するが、通常、フィルムのゲル分率が30%以上、好ましくは40%以上になるようになる。かようなゲル分率とするために必要な照射線量は、放射線源の種類、フィルムの材質等によって変わり得るが、通常、約2～100Mradである。

【0010】 このように合成樹脂フィルムを放射線照射により架橋した後、該照射によりフィルム中に生成した活性基を消滅させる。活性基の消滅は、例えば、フィルムを空気のような酸素存在雰囲気中に放置することにより行なうことができる。活性基の消滅に要する時間は、主として雰囲気温度および雰囲気中における酸素濃度に依存する。従って、加熱したり、酸素濃度を高めたりすることにより、活性基の消滅に要する時間を短縮できる。本発明者の研究によれば、活性基の消滅は、温度約15～100℃、酸素濃度15容積%以上の条件とするのが時間短縮の点で好ましいことが判明している。

【0011】 本発明の方法においては、上記のようにして活性基が消滅された架橋合成樹脂フィルムにビニルモノマーがグラフト共重合される。ここで用いるビニルモノマーは、合成樹脂フィルムに導電性を付与できるもの、換言すれば、フィルムにグラフト共重合せしめた後、酸または塩基と反応させることにより塩を形成し得るものである。例えば、カルボキシル基、アミノ基、4級化アミノ基、スルホン基、ホスホン基、ホスフィン基フェノール性水酸基等の官能基を分子内に有するビニルモノマーは、フィルムにグラフト共重合した後、酸または塩基と反応させることにより、塩を形成し、導電性を付与できるので好ましい。また、ステレン等の酸または塩基と反応して塩を形成し得る官能基を分子内には有し

ないが、フィルムにグラフト共重合した後にスルホン化等の手段により塩形成能のある官能基を導入し得るビニルモノマーも本発明に用いることができる。

【0012】これらビニルモノマーの具体例としては、カルボキシル基を有するものとしてアクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、 $\beta$ -エチルアクリル酸、 $\alpha$ -ベンチルアクリル酸、 $\beta$ -ノニルアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等が挙げられる。

【0013】また、アミノ基を有するビニルモノマーとして、N-ビニルフェニルアミン、アリルアミン、トリアリルアミン、ビニルピリジン、メチルビニルピリジン、エチルビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ビニルイミダゾール、アミノスチレン、アルキルアミノスチレン、ジアルキルアミノスチレン、トリアルキルアミノスチレン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノメタクリレート、ジシクロヘキシルアミノエチルメタクリレート、ジ- $n$ -プロピルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等が挙げられ、4級化アミノ基を有するものとしてはこれらアミノ基を有するモノマーの塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、りん酸塩等が挙げられる。

【0014】更に、スルホン基を有するビニルモノマーとして、ステレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホプロビルアクリレート、スルホプロビルメタクリレート、3-クロロ-4-ビニルベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸、2-アクリロイルオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリロイルオキシナフタレン-2-スルホン酸、2-メタクリロイルオキシナフタレン-2-スルホン酸等が挙げられる。

【0015】次に、ホスホン基を有するビニルモノマーとして、アリルホスホン酸、アシッドホスホキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロビルメタクリレート、1-メチルビニルホスホン酸、1-フェニルビニルホスホン酸、2-フェニルビニルホスホン酸、2-メチル-2-フェニルビニルホスホン酸、2-(3-クロロフェニル)ビニルホスホン酸、2-ジフェニルビニルホスホン酸等が挙げられる。

【0016】また、ホスフィン基を有するビニルモノマーとして、アリルホスフィン酸等を、フェノール性水酸基を有するビニルモノマーとして、O-Oキシスチレン、O-ビニルアニソール等が挙げられる。

【0017】活性基を消滅させた架橋合成樹脂フィルムにビニルモノマーをグラフト共重合させるには、このフィルムに放射線を照射して再度活性基を生成させた後、この活性基生成フィルムをビニルモノマーと接触させる方法(所謂、前照射法)、あるいはこのフィルムをビニルモノマーと接触させた状態で放射線を照射する方法(所謂、同時照射法)のいずれを採用してもよい。

【0018】架橋合成樹脂フィルムとビニルモノマーとの接触は、フィルムをビニルモノマーまたはそれを含む液中に浸漬する方法、フィルムにビニルモノマーまたはそれを含む液を塗布する方法等により行なうことができる。なお、この際に、モノマー中または該モノマー含有液中に還元性物質、例えば、鉄、銅等の金属粉末、第1鉄あるいは第1銅の塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩等の金属塩粉末、ハイドロキノン、ヒドラジン等を添加しておくことにより、ビニルモノマーの単独重合を防止できる。

【0019】合成樹脂フィルムへのビニルモノマーのグラフト率はモノマーの種類等によって変わり得るが、通常、約20~100%である。このグラフト率は、グラフト共重合後のフィルム重量から共重合前のフィルム重量を減じた値を共重合前のフィルム重量で除し、これに100を乗じて求める。

【0020】グラフト共重合に際して照射する放射線量は、ビニルモノマーの種類、共重合時の温度等種々の要因に応じて設定するが、通常、約0.2~10Mradである。

【0021】上記本発明の方法で得られた電池用セパレータは、電池に組み込むのに先立ち、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等の電解液成分を用い、架橋合成樹脂フィルム(幹ポリマー)にグラフト共重合されたビニルモノマーによる分枝ポリマー部分を塩としておくのが好ましい。

#### 【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 【0023】実施例1

厚さ25μmのポリエチレンフィルムに対し、電子線加速装置を用い、加速電圧200万ボルト、ビーム電流10ミリアンペアの条件で窒素雰囲気中にて20Mradの電子線を照射することにより、架橋を行なう。架橋ポリエチレンフィルムのゲル分率は85%であった。

【0024】次に、この架橋フィルムを空気中で20時間にわたり70℃に加熱し、フィルムに生成した活性基を消滅させる。

【0025】その後、この架橋フィルムに対し、上記と同じ電子線加速装置を用い、加速電圧200万ボルト、ビーム電流10ミリアンペアの条件で空気中にて5Mradの電子線を照射することにより、活性基を生成させる。

【0026】次いで、活性基の生成された架橋ポリエチレンフィルムを液温が70℃に維持されたメタクリル酸のメタノール溶液(メタクリル酸濃度30重量%)中に40分間浸漬してグラフト共重合を行ない、更に、沸騰水中に1時間浸漬してメタクリル酸のホモポリマーを除去することにより、電池用セパレータを得た。

#### 【0027】実施例2

実施例1で用いたのと同じポリエチレンフィルムに対

し、加速電圧200万ボルト、ビーム電流10ミリアンペアの条件で空気中にて15Mradの電子線を照射することにより、架橋を行なう。架橋ポリエチレンフィルムのゲル分率は50%であった。そして、この架橋フィルムを実施例1と同条件で加熱して活性基を消滅させる。

【0028】次に、この架橋フィルムに対し、加速電圧200万ボルト、ビーム電流10ミリアンペアの条件で空気中にて1Mradの電子線を照射することにより、活性基を生成させる。

【0029】その後、この架橋フィルムを液温が70℃に維持されたアクリル酸のメタノール溶液(アクリル酸濃度30重量%)中に30分間浸漬してグラフト共重合を行い、更に、これを沸騰水中に1時間浸漬してアクリ\*

\*ル酸のホモポリマーを除去することにより、電池用セパレータを得た。

#### 【0030】比較例1

電子線架橋時に生成した活性基の消滅を行なわないこと以外は実施例1と同様に作業して、電池用セパレータを得た。

#### 【0031】比較例2

電子線架橋時に生成した活性基の消滅を行なわないこと以外は実施例2と同様に作業して、電池用セパレータを得た。

【0032】上記実施例および比較例の操作を各々20回繰り返し行い、それにより得られた電池用セパレータのグラフト率を測定した結果を表1に示す。

#### 【0033】

表 1

	グラフト率(%)			
	平均値	最小値	最大値	標準偏差
実施例1	51	47	56	2
実施例2	48	43	51	2
比較例1	55	30	70	8
比較例2	49	35	65	8

#### 【0034】

【発明の効果】本発明は上記したように放射線照射により合成樹脂フィルムを架橋した後、該照射によりフィルムに生成した活性基を消滅させ、次いでフィルムにビニ

ルモノマーをグラフト共重合させるようにしたので、架橋時に生成した活性基のグラフト共重合反応への影響を排除でき、グラフト率のバラツキの少ない電池用セパレータを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 川野 栄三

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

**1/7/2**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010975361

WPI Acc No: 1996-472310/ **199647**

**Polyolefin cation exchange membrane prodn - comprises crosslinking sulphonic acid gp.-contg polyolefin film by electron beam irradiation, giving improved durability to oxidative degradation**

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP (MITU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8239494	A	19960917	JP 9543171	A	19950302	199647 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9543171 A 19950302

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8239494	A	4	C08J-005/22	

Abstract (Basic): JP 8239494 A

The membranes are produced by crosslinking polyolefin films contg. sulphonic acid groups using electron beams.

USE - Barrier membranes for redox flow cell, fuel cell, Zn-halogen cell and the electrolysis of H<sub>2</sub>O or NaCl.

ADVANTAGE - The process with the limited amount of radiation gives ion exchange polyolefin membranes with a sufficient crosslinkage and a durability for oxidative degradation.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239494

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>		識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J	5/22	1 0 1		C 08 J	5/22
	3/28	C E S			3/28
	7/00	C E S			7/00
		3 0 4			3 0 4
C 08 L	23/02	L B Z		C 08 L	23/02
審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 4 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号 特願平7-43171

(22)出願日 平成7年(1995)3月2日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 大矢 晴彦

東京都新宿区高田馬場2丁目8番18号

(72)発明者 景山 芳輝

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

鹿島北共同発電株式会社V電池開発室内

(72)発明者 中島 正人

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

鹿島北共同発電株式会社V電池開発室内

(74)代理人 弁理士 曽我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン系陽イオン交換膜の製造法

(57)【要約】

【目的】 極めて少ない電子線量の照射によっても、イオン交換膜として十分な架橋度を持ち、かつ酸化劣化に対しても耐久性を有するポリオレフィン系イオン交換膜を製造する方法の提供。

【構成】 ポリオレフィンフィルムを紫外線照射下にクロロスルホン化合物と接触させ、次いで水あるいはアルカリ性水溶液と接触させることによりスルホン酸基を導入し、その後電子線を照射して架橋させる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン酸基を導入したポリオレフィンフィルムに、電子線を照射し、架橋させることを特徴とするポリオレフィン系陽イオン交換膜の製造法。

【請求項2】 前記スルホン酸基を導入したポリオレフィンフィルムが、ポリオレフィンフィルムを紫外線照射下にクロロスルホン化合物と接触させ、次いで水あるいはアルカリ性水溶液と接触させることにより、スルホン酸基を導入したものである請求項1記載の方法。

【請求項3】 電子線が1~30Mradの線量で前記ポリオレフィンフィルムに照射される請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えばレドックスフロー電池、燃料電池、亜鉛-ハロゲン型電池、食塩電解、水分解、等における各種隔膜として使用可能な、ポリオレフィン系陽イオン交換膜の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 レドックスフロー電池、燃料電池、亜鉛-ハロゲン型電池、食塩電解、水分解等において使用されるイオン交換膜は、樹脂材質により分類すれば、大きくは炭化水素系イオン交換膜とフッソ系イオン交換膜とに分けられる。炭化水素系イオン交換膜の代表例であるスチレン-ジビニルベンゼン系陽イオン交換膜は、スチレン-ジビニルベンゼン共重合母体など、重合によって得られた架橋膜を濃硫酸またはクロルスルホン酸を用いてスルホン化することによって造られる。しかし、このような炭化水素系イオン交換膜からなる隔膜は、安価に大量供給できるものではあるものの、フッソ系イオン交換膜からなる隔膜に比較すると、耐酸化性に劣り、酸化力の強い液体が使用される場合には、耐久性に劣るという欠点がある。一方、フッソ系の隔膜は耐酸化性を有するものの極めて高コストであるという問題がある。

【0003】 従って、安価で耐酸化性を有する隔膜の開発が種々の分野で切望されているが、そのような隔膜の出現を切望されている具体例としては、バナジウム型レドックスフロー電池に使用される隔膜を挙げることができる。バナジウム型レドックスフロー電池は、常温、常圧で操作が可能な大容量の据置型2次電池として注目されているが、工業化に当たって克服しなければならない大きな技術的課題は、バナジウム電解液、とりわけ五価のバナジウム電解液が極めて高い酸化力を有することにより、イオン交換膜の酸化劣化を起こすことである。例えば、代表的な陽イオン交換膜として多用され、しかも安価なスチレン-ジビニルベンゼン系イオン交換膜は、バナジウムレドックスフロー電池用の隔膜として使用した場合には、隔膜の酸化劣化があって耐久性がないこと、および、フッソ系の隔膜は長期間使用しても酸化劣化は見られないが、電力貯蔵用電池として極めて厳しい経済性を要求されるレドックスフロー電池においては、コ

スト面より使用できないことが報告されている（野崎ら、The 31th Battery Symposium, Japan, 3C10, 301(1990)）。

【0004】 一般に、安価で耐酸化性を有するポリマーとしては、ポリオレフィンフィルムが知られている。しかし、これをベース材料としてイオン交換膜を作製した場合には、種々の問題があつてイオン交換膜としては使用できなかった。例えば、ポリエチレンフィルムを濃硫酸でスルホン化して得られる陽イオン交換膜では、ポリエチレンの3次元の架橋が不十分であるため、液に浸漬すると膨潤が起り、イオン交換樹脂としての安定性に乏しく使用できない。一方、3次元の架橋を増やすため、ポリエチレンフィルムに予め電子線等の放射線を照射して架橋する方法も知られている。しかし、イオン交換膜として使用するには、ゲル分率が90%以上の高い架橋度が要求されるのに対し、例えば20Mrad程度の比較的少量の照射量では、ゲル分率が高々70%程度であり、90%以上の十分な架橋度を得るために数百Mrad以上の大量の照射量を必要とすることが知られている（佐々木ら、“放射線照射によるプラスチックの改質”材料加工8号、165頁（1973年）アグネ発行）。そのため得られた膜は、極めて高価なものとなりレドックス電池隔膜など安価で耐久性の隔膜を大量供給することを前提とした用途には不適である。

【0005】 従って、低コストのポリオレフィン系イオン交換膜を得るには、極めて少ない放射線量の照射によっても、イオン交換膜として十分な架橋度を持ち、かつ酸化劣化に対しても耐久性を有するポリオレフィン系イオン交換膜の製造法の開発が、切望されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ポリオレフィンフィルムをベース樹脂としたイオン交換膜の製造法において、極めて少ない放射線照射量においても、イオン交換膜として十分な架橋度を持ち、かつ酸化劣化に対して耐久性を有するような低コストで大量生産可能なイオン交換膜の製造法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、スルホン酸基を導入したポリオレフィンフィルムに、電子線を照射して架橋させることにより、極めて少ない放射線照射量によっても、イオン交換膜として十分な架橋度を持ち、かつ耐酸化性を有するポリオレフィン系陽イオン交換膜を製造することができる。本発明に使用されるポリオレフィンフィルムは、炭素数2~8のオレフィンのホモポリマーあるいはそれらのオレフィンのコポリマーのフィルムが用いられる。これらのフィルムの例としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、エチレンプロピレン共重合体フィルム、ポリブテンフィルム、エチレンブテン共重合体フィルム、ポリベンテンフィルム、ポリヘキセンフィルム等を挙げることができ

る。また、本発明に使用されるポリオレフィンフィルムとして、ポリオレフィンの側鎖に、オレフィン基やハロゲン基がついたものを使用することも可能である。使用されるフィルムの厚さは、 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0008】ポリオレフィンフィルムは、四塩化炭素溶液に $1 \sim 3$ 昼夜浸漬し、該フィルムを膨潤させて、反応に供することが好ましい。ポリオレフィンフィルムへのスルホン酸基導入方法としては、ポリオレフィンフィルムを紫外線照射下にクロロスルホン化合物と接触させ、次いで、水あるいはアルカリ性水溶液と接触させて加水分解することにより、スルホン酸基を導入したポリオレフィンフィルムを得ることができる。具体的には、ポリオレフィンフィルムを、通常、窒素、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気下に、 $\text{SO}_2\text{C}_1\text{I}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{HC}_1$ 等のクロロスルホン化合物（通常ガスが好ましく用いられる）と接触させ、該フィルムと該化合物との反応により、該フィルムにクロロスルホン基が導入される。その際に使用される紫外線源としては、通常、プラズマ、水銀ランプ等を挙げることができる。紫外線の照度は、通常、 $1\text{万} \sim 3\text{万ルクス}$ 程度が用いられ、照射時間は、 $0.1 \sim 10$ 時間、好ましくは $0.5 \sim 3$ 時間である。ポリオレフィンフィルムへのスルホン基の導入は、上記のクロロスルホン化したポリオレフィンフィルムを、水あるいはアルカリ性水溶液に浸漬し、クロロスルホン基を加水分解することにより行われる。

【0009】スルホン基を導入したポリオレフィンフィルムの架橋は電子線の照射により行われる。使用される電子線は、該フィルムにラジカルを発生させポリオレフィン分子間の架橋を起こさせるものであればよい。電子線源としては、低エネルギー加速器などが使用することができる。照射する電子線量は、ポリオレフィンフィルムの材質によっても異なるが、 $1 \sim 30\text{Mrad}$ 、好ましくは $5 \sim 20\text{Mrad}$ である。照射量が $1\text{Mrad}$ 未満と、ポリオレフィンの架橋が不十分であり、 $30\text{Mrad}$ を越えるとスルホン基が分解して膜機能が低下するので好ましくない。照射は、空気中、酸素雰囲気中、窒素雰囲気中のいずれでも行うことができる。

【0010】得られた膜の架橋度の測定は、架橋した膜のゲル分率を尺度として用いた。ゲル分率の測定は膜をキシレン溶媒中で $8$ 時間煮沸抽出した後、 $50^\circ\text{C}$ で $4$ 時間減圧乾燥させ、ゲルの重量を測定し、最初の膜の重量との重量%で算出した。本発明の方法によれば、得られるイオン交換膜のゲル分率は、通常 $8.5\%$ 以上、好ましくは $9.5\%$ 以上であり、極めて少ない電子線量により、このような高い架橋度が実現できる。

#### 【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に特に限定されるものではない。

#### 実施例1

バナジウムレドックスフロー電池用隔膜として使用されるイオン交換膜の製造およびその評価を実施した例を下記に示す。

#### イオン交換膜の製造

20  $\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルム（三菱油化（株）製ユカロンハード）を四塩化炭素溶液中に $2$ 昼夜浸漬し、フィルムを膨潤させてイオン交換膜の製造に供した。該フィルムのクロロスルホン化反応は、アクリル樹脂製のケース内を、室温下、 $\text{SO}_2\text{C}_1\text{I}_2$ ガスと空素ガスを容積比で $1 : 4$ となる雰囲気となるようにして、超高压水銀灯（ウシオ電気（株）、UI-501C）を用いて、 $22,000$ ルクスの紫外線を $1$ 時間照射した。次いで、この得られたフィルムを $5\% \text{NaOH}$ 水溶液に $4$ 時間浸漬することにより、該フィルムに形成したクロロスルホン基を加水分解し、該フィルムにスルホン基を導入して陽イオン交換ポリエチレンフィルム膜を作製した。この交換膜の架橋を行うため、電子線源として低エネルギー加速器（最大出力 $300\text{KeV}$ 、 $100\text{mA}$ ）を用い、放射線量 $10\text{Mrad}$ で膜の架橋を行った。赤外スペクトルにより測定したこの膜の架橋後のスルホン基導入量は $3.8 \text{ mmol/g 膜}$ であった。

#### 【0012】イオン交換膜の性能評価

上記のようにして製造された膜の架橋度は、該膜のゲル分率を尺度として用いた。ゲル分率の測定は膜をキシレン溶媒中でフッ石とともに $24$ 時間煮沸抽出した後、 $12$ 時間減圧乾燥させ、ゲルの重量を測定し、ゲル分率（%）〔ゲルとして残った重量（g）/最初の膜の重量（g） $\times 100$ 〕を算出した。なお、キシレン溶液中で $24$ 時間抽出したのは、ポリマーがゾル状態になるのを防止するためである。測定の結果、ゲル分率は $9.87\%$ であり、イオン交換要領は $3.6 (\text{meq/g 膜})$ であり、輸率は $94\%$ であった。膜抵抗は、 $2\text{モルKCl}$ 溶液中で測定した。クロロスルホン化を行なわないときの抵抗は $4\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であったが、スルホン基導入後電子線の照射前の膜抵抗は $0.53\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、照射後においても、 $0.51\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。このように、陽イオン交換膜として優れた性能を有する。膜の耐久性の測定は、バナジウムレドックスフロー電池用電解液として使用され、極めて高い酸化性を有する $2\text{モルV}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{M硫酸}$ 水溶液に $6$ ヶ月浸漬することにより行った。その結果、膜の機械的破損は全く見られなかった。

#### 【0013】実施例2

実施例1のイオン交換膜の製造において、クロロスルホン化における紫外線照射時間を $120$ 分とした他は実施例1と同様にしてイオン交換膜を作製した。得られたイオン交換膜のスルホン基導入量は、 $3.9 \text{ mmol/g 膜}$ であり、ゲル分率は $99.1\%$ であった。イオン交換容量は $3.7 (\text{meq/g 膜})$ であり、輸率は $95\%$ であった。膜抵抗は $0.53\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。膜の耐久性に

ついても、膜の機械的破損は全くみられなかった。

**【0014】比較例1**

紫外線照射の架橋度へ及ぼす影響を調べるために、実施例1のイオン交換膜の製造においてクロロスルホン化の際に紫外線照射を行わなかった他は、実施例1と同様にしてイオン交換膜を作製した。このイオン交換膜のゲル分率を測定した結果、57%であり、イオン交換膜としての架橋度を満たしていなかった。

**【0015】比較例2**

比較例1のイオン交換膜の製造において、電子線照射の照射量を50Mradに変えた他は、比較例1と同様にしてイオン交換膜を作成した。このイオン交換膜のゲル分率を測定した結果、76%であり、この場合もイオン交換膜としての架橋度を満たしていなかった。

**【0016】比較例3**

実施例1におけるイオン交換膜の製造において、電子線の照射を行わなかった他は、実施例1と全く同様にしてイオン交換膜を作成した。この隔膜のゲル分率は28%であった。この場合もイオン交換膜としての架橋度を満たしておらず、隔膜としての使用は不適であった。

**【0017】比較例4**

実施例2におけるイオン交換膜の製造において、電子線の照射を行わなかった他は、実施例2と全く同様にしてイオン交換膜を作製した。この隔膜のゲル分率は40%であった。この場合もイオン交換膜としての架橋度を満

たしておらず、隔膜としての使用は不適であった。

**【0018】比較例5**

イオン交換膜作製用のポリエチレンフィルムとして、実施例1で使用したポリエチレンフィルムに、予め、10Mradの電子線照射を行ったもの及び40Mradの電子線照射を行った2種類のフィルムを作製した。これらのフィルムを使用してスルホン化後の電子線照射を行わなかった他は、実施例1と同様にしてイオン交換膜を作製した。これらのフィルムのゲル分率を測定した結果、10Mradの電子線照射では41%であり、50Mradの電子線照射においても、43%と小さく、いずれも隔膜としての架橋度を満たしておらず、イオン交換膜としての使用は不適であった。

**【0019】**

**【発明の効果】**本発明の方法によれば、極めて少ない放射線量の照射によっても、イオン交換膜として十分な架橋度を持ち、かつ酸化劣化に対しても耐久性を有するポリオレフィン系イオン交換膜の製造が可能である。得られたポリオレフィン系陽イオン交換膜は、レドックスフロー電池、燃料電池、亜鉛-ハロゲン型電池、食塩電解、水分、等における各種隔膜として使用可能である。中でも、電解液との長期接触においても耐久性を有し、かつ低コスト性を要求されるバナジウムレドックスフロー電池用隔膜として好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> C 08 L 23/02	識別記号 LDD	府内整理番号 F I C 08 L 23/02	技術表示箇所 LDD
---	-------------	-------------------------------	---------------

(72)発明者 佐藤 完二  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
鹿島北共同発電株式会社V電池開発室内

(72)発明者 芝田 瑛  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三  
菱化学株式会社機能資材カンパニー内